

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>H01M 6/16</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67844</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Dezember 1999 (29.12.99)   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03938<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. Juni 1999 (08.06.99)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 27 631.1      20. Juni 1998 (20.06.98)      DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 240, D-64293 Darmstadt (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JUNGnitz, Michael [DE/DE]; Bergerstrasse 338, D-60385 Frankfurt (DE).<br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| <b>(54) Title:</b> PURIFICATION OF BATTERY ELECTROLYTES BY MEANS OF PHYSICAL ADSORPTION<br><b>(54) Bezeichnung:</b> AUFREINIGUNG VON BATTERIEELEKTROLYTEN MITTELS PHYSIKALISCHER ADSORPTION<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The present invention relates to the removal of protic impurities from battery electrodes which are suitable for lithium cells by means of physical adsorption.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Die vorliegende Erfindung betrifft die Entfernung von protischen Verunreinigungen aus Batterieelektrolyten, welche für Lithiumzellen geeignet sind, durch physikalische Adsorption.</p>      |           |   |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidshjan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

## Aufreinigung von Batterieelektrolyten mittels physikalischer Adsorption

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Entfernung von protischen Verunreinigungen aus Batterieelektrolyten mittels physikalischer Adsorption.

Bei den üblich verwendeten Lithium-Batterien (sekundär und primär Batteriezellen) werden im Allgemeinen Elektrolyte eingesetzt, die aus Leitsalzen wie z.B.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , Li-Methiden, Li-Imiden  
10 oder Li-Triflaten und einer Mischung aus Lösungsmitteln, hauptsächlich organische Carbonate, wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder Butylencarbonat, Ether, wie Dimethylether, und Propionate, wie Methylpropionat oder Ethylpropionat, bestehen.

Diese Elektrolytlösungen enthalten normalerweise trotz hoher Reinheit der  
15 einzelnen Komponenten protische Verunreinigungen wie z.B. Wasser, Alkohole, Peroxide. Die Leitsalze in den Elektrolytlösungen reagieren jedoch äußerst empfindlich auf diese Verunreinigungen und zersetzen sich im Falle von  $\text{LiPF}_6$  beispielsweise zu HF, LiF oder  $\text{POF}_3$  und zu verschiedenen Oxyfluorphosphorsäuren ( $\text{H}_a\text{P}_b\text{O}_c\text{F}_d$ ). Diese  
20 Zersetzungsprodukte sind für die Batteriezellen sehr schädlich, da sie die Zellkomponenten, also Kathode und Anode, angreifen und die Deckschichtbildung an den Elektrolyten massiv beeinflussen. Die Lebenszeit einer Batterie wird dadurch wesentlich verkürzt.

Da vor allem HF in dieser Beziehung sehr aggressiv ist, ist es notwendig, den Gehalt an HF in den Elektrolytmischungen, der normalerweise 50 – 80  
25 ppm beträgt, wesentlich zu verringern. Für die meisten Anwendung wird ein HF-Gehalt von weniger als 30 ppm gewünscht.

Der Wassergehalt der Elektrolytmischung sollte möglichst ebenfalls sehr gering sein, damit diese Zersetzungsprodukte erst gar nicht in dem bisher bestehenden Umfang auftreten können. Ein möglichst geringer  
30 Wassergehalt (z.B. weniger als 20 ppm) ist daher wünschenswert.

Die bisher angewandten Methoden, den Wassergehalt auf konventionelle Art zu reduzieren, sind nicht effektiv genug.

5 In der kanadischen Patentanmeldung 2,193,119 wird eine Methode beschrieben, bei welcher die sauren Verunreinigungen mittels wasserstofffreien Chloriden, Bromiden oder Iodiden abgetrennt werden. Jedoch ist diese Methode auch nicht optimal, denn die entstehenden Reaktionsprodukte HCl, HBr und HI sind während und auch noch in geringem Umfang nach der Abtrennung durch Destillation in den Elektrolytmischungen mitenthalten und könnten daher weitere Reaktionen  
10 auslösen. Ferner werden die Elektrolyte bei der Destillation erhitzt, was ebenfalls negative Auswirkungen haben kann. Ein weiterer Schritt kann notwendig sein, wenn ein festes Reaktionsprodukt noch anfällt und dieses ebenfalls noch abgetrennt werden soll.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Methode zur Abtrennung von protischen Verunreinigungen, insbesondere z.B. von Wasser oder HF, zu finden, die einfach, schnell und effektiv durchzuführen ist und welche den Gehalt von Wasser auf weniger als 10 ppm und den von HF auf weniger als 30 ppm reduzieren kann.

20 Es wurde nun gefunden, daß eine Abtrennung der protischen Verunreinigungen aus Batterielösungsmitteln einfach und sehr effektiv mittels physikalischer Adsorption durchgeführt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Aufreinigung von Elektrolytlösungen für Lithium-Zellen, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- 25 a) Zugabe eines Adsorbens, welches die protischen Verunreinigungen physikalisch adsorbiert, und  
b) Abtrennung des Adsorbens.

30 Die erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen bestehen im Wesentlichen aus Leitsalzen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , Li-Methiden, Li-Imiden oder Li-Triflatsen, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,7 bis 1,8 mol/l, und Lösungsmittelgemischen ausgewählt aus den organischen Lösungsmitteln organische Carbonate wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat,

5 Methylpropylcarbonat, Ethylpropylcarbonat und weitere organische Carbonate, und Propionate, wie Methylpropionat oder Ethylpropionat, Formiate, wie Ethylformiat oder Methylformiat, Acetate wie Methylacetat, Ethylacetat, halogenierte Carbonate, wie chloriertes Ethylencarbonat, fluoriertes Ethylencarbonat, fluoriertes Propylencarbonat oder fluoriertes Ethylencarbonat, aber auch Ether wie Dimethoxyethan.

10 Als geeignete Adsorbentien kommen alle Substanzen in Frage, die auf physikalische Art protische Substanzen adsorbieren können, wie z.B. Silicagel, Calciumcarbonat, Calciumoxid oder Aluminiumoxid wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere bevorzugt wird jedoch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Adsorbens verwendet.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Aufreinigung kann auf verschiedene Art und Weise geschehen.

15 Die erste Möglichkeit besteht darin, die Elektrolytlösung fertig zu mischen, dann das Adsorbens zur Abtrennung der protischen Verunreinigungen zugegeben, welches dann anschließend wieder abgetrennt wird.

Bei der zweiten Möglichkeit werden zunächst die für die Elektrolytlösung benötigten Lösungsmittel gemischt, dann wird das Adsorbens zugegeben. Nach beendeter Adsorption wird das Adsorbens wieder abgetrennt und zum Schluß erst wird das Leitsalz zugemischt.

20 Das Adsorbens kann einerseits unter Rühren in die jeweilige Mischung eingebracht und anschließend durch Filtration wieder abgetrennt werden. Die Reaktionszeit kann beliebig gewählt werden, vorzugsweise wird sie jedoch so kurz wie möglich gehalten; erfahrungsgemäß reicht ein kurzes Rühren von bis zu 10 Minuten aus, um die Adsorption vollständig durchzuführen.

25 Andererseits kann das Adsorbens in eine Säule gefüllt werden. Die zu reinigende Lösung wird wie üblich mittels einer Pumpe über die Adsorbenssäule gegeben.

30 Das Adsorbens ums wasserfrei sein, vorzugsweise wird es vor dem Einsatz gut getrocknet. Vorzugsweise wird das wasserfreie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über einige Tage oder Wochen bei ca. 400 °C im Stickstoffstrom getrocknet,

abgekühlt und anschließend unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt oder besser sofort verwendet.

5 Vorzugsweise gibt man 0,3 bis 3 Gew.-% an Adsorbens zu den zu reinigenden Elektrolytlösungen. Insbesondere bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 1 Gew.-% an Adsorbens.

Die Abtrennung des Adsorbens erfolgt durch Filtration oder Ähnliches. Diese konventionellen Methoden sind dem Fachmann bekannt.

10 Auf diese Weise erhält man aufgereinigte Elektrolytlösungen, die die hohen Anforderungen nach geringem Wassergehalt und bei Elektrolyten mit fluorierten Leitsalzen geringen HF-Gehalt erfüllen. Die erfindungsgemäß aufgereinigten Batterielösungsmittel weisen Werte für den Wassergehalt von kleiner als 10 ppm und für den HF-Gehalt von kleiner als 30 ppm auf.

15 Die erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen zeigen daher bei der Verwendung in Lithium-Ionen und Lithiumbatterien verbesserte Eigenschaften wie höhere Zykleneffizienz und längere Lebenszeit.

20 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Elektrolytlösungen, die geeignet sind für Lithium-Zellen (primär oder sekundär), die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nach der hier beschriebenen Methode aufgereinigt werden.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierende  
25 Offenbarung aufzufassen.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

30 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Man trocknet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wasserfrei im 400 °C heißen Stickstoffstrom über 4 Wochen. Nach der Trocknung wird das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgekühlt und in der Glove-Box gelagert.

5

Die Elektrolytlösung wird folgendermaßen hergestellt:

440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat werden gemischt und auf 10 °C gekühlt. Danach werden 120 g  $\text{LiPF}_6$  hinzugegeben und unter Rühren gemischt. Der Elektrolyt enthält 60 ppm HF.

10

Danach werden 10 g getrocknetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hinzugegeben. Nach 10 Minuten Rühren wird das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abfiltriert.

Gehalt an HF :

Anfangsmischung: 60 ppm

15 Nach Adsorption: < 10 ppm

Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}$  nach der Aufreinigung: kleiner 10 ppm

20 Beispiel 2

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird wie in Beispiel 1 getrocknet und gelagert.

Man mischt die Lösungsmittel für den Elektrolyten, 440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat und kühlt auf 10 °C ab. Dann werden 10 g getrocknetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hinzugegeben, rührt 10 Minuten und filtriert das Adsorbens wieder ab. Danach kühlt man auf 10 °C ab und gibt 120 g  $\text{LiPF}_6$  unter Rühren hinzu.

25

Der Gehalt an HF und  $\text{H}_2\text{O}$  liegt nach der Behandlung jeweils bei kleiner 20 ppm.

30

Beispiel 3

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird wie in Beispiel 1 beschrieben getrocknet und gelagert.

Das Adsorbens wird dann in eine Säule gefüllt.

Eine Elektrolytlösung wird folgendermaßen hergestellt:

5

Man mischt 440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat und kühlt auf 10 °C ab. Dazu gibt man 120 g  $\text{LiPF}_6$  und mischt unter Rühren. Der Elektrolyt enthält 60 ppm HF.

10

Die Elektrolytlösung wird dann mittels Pumpe über die Säule gegeben. Nach der Aufreinigung liegt der Gehalt an HF und  $\text{H}_2\text{O}$  dann jeweils bei kleiner 10 ppm.

#### Beispiel 4

15

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wird wie in Beispiel 1 beschrieben getrocknet und gelagert. Man mischt 500 g Propylencarbonat und 500 g 1,2-Dimethoxyethan. Anschließend werden unter Rühren und Kühlung 100 g  $\text{LiClO}_4$  hinzugegeben. Die Mischung hat einen Wassergehalt von 40 ppm. Anschließend werden 10 g getrocknetes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hinzugegeben und intensiv vermischt. Nach 30 minütigem Stehen wird das Aluminiumoxid abfiltriert. Die so behandelte Elektrolytlösung weist einen Wassergehalt von kleiner 10 ppm auf.

20

25

30



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufreinigung von Elektrolytlösungen für Lithium-Zellen, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
  - 5 a) Zugabe eines Adsorbens, welches die protischen Verunreinigungen physikalisch adsorbiert, und
  - b) Abtrennung des Adsorbens.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens der fertig gemischten Elektrolytlösung zugegeben wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens zuerst den Lösungsmitteln zugegeben wird, um die Adsorption der Verunreinigungen durchzuführen, dann abgetrennt wird und anschließend erst das Leitsalz zugemischt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorbens  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 0,3 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,0 Gew.-%, Adsorbens zugesetzt werden.
- 20 6. Elektrolytlösung, geeignet für Lithium-Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem in Anspruch 1 beschriebenen Verfahren aufgereinigt wird.
- 25 7. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Lösungsmittel organische Carbonate und/oder Propionate und/oder Formiate, und/oder Acetate und/oder und/oder halogenierte Carbonate und/oder Ether enthält.
- 30 8. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Lösungsmittel organische Carbonate, ausgewählt aus der Gruppe Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, Ethylpropylcarbonat, und/oder Propionate, ausgewählt aus der Gruppe Methylpropionat und Ethylpropionat, und/oder Formiate, ausgewählt aus der Gruppe

5 Ethylformiat und Methylformiat, und/oder Acetate, ausgewählt aus der Gruppe Methylacetat und Ethylacetat und/oder halogenierte Carbonate, ausgewählt aus der Gruppe chloriertes Ethylencarbonat, fluoriertes Ethylencarbonat, und fluoriertes Propylencarbonat, und/oder Ether wie Dimethoxyethan enthält.

9. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Leitsalz  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , Li-Methid, Li-Imid oder Li-Triflat enthält.

10

15

20

25

30

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 H01M6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 008, no. 194 (E-264),<br>6 September 1984 (1984-09-06)<br>& JP 59 081869 A (HITACHI MAXELL KK),<br>11 May 1984 (1984-05-11)                            | 1,6                   |
| Y          | abstract   | 7-9                   |
| Y          | ---<br>EP 0 075 132 A (VARTA BATTERIE)<br>30 March 1983 (1983-03-30)<br>page 2, line 26 -page 3, line 20<br>---  | 7-9                   |
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 010, no. 192 (E-417),<br>5 July 1986 (1986-07-05)<br>& JP 61 039464 A (TOYOTA MOTOR CORP),<br>25 February 1986 (1986-02-25)<br>abstract<br>---<br>-/-- | 1,2,6,9               |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 1999

Date of mailing of the international search report

01/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Vos, L

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 018, no. 116 (E-1515),<br>24 February 1994 (1994-02-24)<br>& JP 05 315006 A (SONY CORP; OTHERS: 01),<br>26 November 1993 (1993-11-26)<br>abstract<br>----  | 1,2,4,6               |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 7941<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class L03, AN 79-74301B<br>XP002116139<br>& JP 54 111633 A (SANYO ELECTRIC CO),<br>1 September 1979 (1979-09-01)<br>abstract<br>----              | 1,6                   |
| X          | US 5 304 436 A (ON-KOK CHANG)<br>19 April 1994 (1994-04-19)<br>column 1, line 40-49<br>column 2, line 47 -column 6, line 28<br>----  | 1,2,4,<br>6-8         |
| A          | WO 97 34334 A (VALENCE TECHNOLOGY INC<br>; MITCHELL PORTER H (US); VELASQUEZ DAVID<br>A) 18 September 1997 (1997-09-18)<br>page 17, line 13 -page 19, line 12<br>----  | 1,6                   |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8037<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class L03, AN 80-65105C<br>XP002116140<br>& JP 55 100665 A (NIPPON TELEGRAPH &<br>TELEPHONE CORP), 31 July 1980 (1980-07-31)<br>abstract<br>----- | 1,3,6                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03938

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                    | Publication<br>date                    |
|---|---------------------|---|--|
| JP 59081869 A                             | 11-05-1984          | NONE  |  |
| EP 0075132 A                              | 30-03-1983          | DE 3136578 A<br>JP 58059564 A<br>US 4448860 A | 31-03-1983<br>08-04-1983<br>15-05-1984 |
| JP 61039464 A                             | 25-02-1986          | NONE  |  |
| JP 05315006 A                             | 26-11-1993          | NONE  |  |
| JP 54111633 A                             | 01-09-1979          | NONE  |  |
| US 5304436 A                              | 19-04-1994          | NONE  |  |
| WO 9734334 A                              | 18-09-1997          | US 5690703 A<br>AU 2062797 A<br>EP 0896742 A  | 25-11-1997<br>01-10-1997<br>17-02-1999 |
| JP 55100665 A                             | 31-07-1980          | JP 1272102 C<br>JP 59047433 B                 | 11-07-1985<br>19-11-1984               |

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 6 H01M6/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| X                      | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 008, no. 194 (E-264),<br>6. September 1984 (1984-09-06)<br>& JP 59 081869 A (HITACHI MAXELL KK),<br>11. Mai 1984 (1984-05-11)                                   | 1,6                |
| Y                      | Zusammenfassung<br>----   | 7-9                |
| Y                      | EP 0 075 132 A (VARTA BATTERIE)<br>30. März 1983 (1983-03-30)<br>Seite 2, Zeile 26 -Seite 3, Zeile 20<br>----   | 7-9                |
| X                      | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 010, no. 192 (E-417),<br>5. Juli 1986 (1986-07-05)<br>& JP 61 039464 A (TOYOTA MOTOR CORP),<br>25. Februar 1986 (1986-02-25)<br>Zusammenfassung<br>-----<br>-/- | 1,2,6,9            |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Vos, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 018, no. 116 (E-1515),<br>24. Februar 1994 (1994-02-24)<br>& JP 05 315006 A (SONY CORP;OTHERS: 01),<br>26. November 1993 (1993-11-26)<br>Zusammenfassung<br>---   | 1,2,4,6            |
| X          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 7941<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class L03, AN 79-74301B<br>XP002116139<br>& JP 54 111633 A (SANYO ELECTRIC CO),<br>1. September 1979 (1979-09-01)<br>Zusammenfassung<br>----                 | 1,6                |
| X          | US 5 304 436 A (ON-KOK CHANG)<br>19. April 1994 (1994-04-19)<br>Spalte 1, Zeile 40-49<br>Spalte 2, Zeile 47 -Spalte 6, Zeile 28<br>---  | 1,2,4,<br>6-8      |
| A          | WO 97 34334 A (VALENCE TECHNOLOGY INC<br>;MITCHELL PORTER H (US); VELASQUEZ DAVID<br>A) 18. September 1997 (1997-09-18)<br>Seite 17, Zeile 13 -Seite 19, Zeile 12<br>---  | 1,6                |
| A          | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8037<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class L03, AN 80-65105C<br>XP002116140<br>& JP 55 100665 A (NIPPON TELEGRAPH &<br>TELEPHONE CORP),<br>31. Juli 1980 (1980-07-31)<br>Zusammenfassung<br>----- | 1,3,6              |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03938

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| JP 59081869  | A | 11-05-1984                    | KEINE                             |            |                               |
| EP 0075132   | A | 30-03-1983                    | DE                                | 3136578 A  | 31-03-1983                    |
|  |   |                               | JP                                | 58059564 A | 08-04-1983                    |
|  |   |                               | US                                | 4448860 A  | 15-05-1984                    |
| JP 61039464  | A | 25-02-1986                    | KEINE                             |            |                               |
| JP 05315006  | A | 26-11-1993                    | KEINE                             |            |                               |
| JP 54111633  | A | 01-09-1979                    | KEINE                             |            |                               |
| US 5304436   | A | 19-04-1994                    | KEINE                             |            |                               |
| WO 9734334   | A | 18-09-1997                    | US                                | 5690703 A  | 25-11-1997                    |
|  |   |                               | AU                                | 2062797 A  | 01-10-1997                    |
|  |   |                               | EP                                | 0896742 A  | 17-02-1999                    |
| JP 55100665  | A | 31-07-1980                    | JP                                | 1272102 C  | 11-07-1985                    |
|  |   |                               | JP                                | 59047433 B | 19-11-1984                    |